

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 44 05 768 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 05 768.7
㉑ Anmeldetag: 23. 2. 94
㉒ Offenlegungstag: 24. 8. 95

⑤① Int. Cl. 8:
H 01 J 1/30
H 01 J 9/00
C 07 D 487/08
C 01 B 31/00
// H 01 J 37/073,
19/24,35/30

DE 44 05 768 A 1

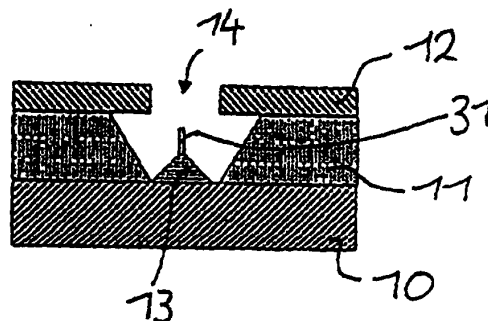
㉗ Anmelder:
Keesmann, Till, 69115 Heidelberg, DE

㉘ Vertreter:
Müller, H., Dipl.-Ing.; Clemens, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 74074 Heilbronn

㉙ Erfinder:
Keesmann, Till, 69115 Heidelberg, DE; Große-Wilde,
Hubert, Dr., 91077 Neunkirchen, DE

⑤④ Feldemissionskathodeneinrichtung und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑤⑦ Eine Feldemissionskathodeneinrichtung aus einem elektrisch leitfähigen Material und mit einer schlanken stabförmigen Geometrie oder einer Schneidkante zur Erzielung einer hohen Überhöhung der elektrischen Feldstärke zeichnet sich dadurch aus, daß der elektronenemittierende Teil der Feldemissionskathode zumindest teilweise bevorzugt röhrenförmige Käfigmoleküle und/oder Verbindungen mit Käfigmolekülen und/oder röhrenförmige atomare Netzwerke, gegebenenfalls mit Abschlußkappen mit Durchmesser-Abmessungen im Nanometerbereich, aufweist.



DE 44 05 768 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Feldemissionskathoden-einrichtung und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Mit Feldemission wird der Austritt von Elektronen aus der Oberfläche eines elektrischen Leiters unter der Wirkung eines elektrischen Feldes von mehr als 10^9 V/m bezeichnet. In der Praxis werden derartige Feldstärken an scharfen Kanten oder Spitzen, an denen Feldstärke-überhöhungen auftreten, realisiert, wobei Hochvakuum zur Vermeidung von Gasentladungen erforderlich ist.

STAND DER TECHNIK

Technisch werden Feldemissionskathoden eingesetzt, beispielsweise beim Feldelektronenmikroskop, bei Elektronenbeschleunigern, bei Höchstleistungsschaltern (OS DE 39 24 745 A1) und in Feldemissionsdioden und Feldemitterarrays für die Vakuummikroelektronik (so zum Beispiel Busta, Vacuum microelectronics-1992, Journal of Micromechanics and Microengineering, 2 (1992), S. 53—60 und Iannazzo, A Survey of the present status of vacuum microelectronics, Solid State Electronics, 36 (1993), S. 301 bis 320). Als Feldemissionskathode kann ein Wolframdraht verwendet werden, dessen Spitze durch Ätzen so fein wird, daß sie im Lichtmikroskop nicht mehr zu sehen ist. Ebenfalls durch Ätzen können Kohlefasern an den Enden hinreichend fein hergestellt werden (Heinrich, Essig, Geiger, Appl. Phys. (1977) 12 S. 197—202), um als Feldemissionskathode zu dienen.

In der Vakuummikroelektronik werden die Feldemissionskathoden im allgemeinen mit den Verfahren der Mikroprozeßtechnik durch Ätzen und Aufdampfen unter Verwendung lithographisch hergestellter Masken erzeugt (s. Busta, Vacuum microelectronics-1992, Journal of Micromechanics and Microengineering, 2 (1992), S. 53—60). Hierdurch lassen sich kegelförmige Spitzen mit einem Krümmungsradius von wenigen nm oder keilförmige Schneidkanten mit vergleichbarem Krümmungsradius herstellen. Als Material für die Kathode wird beispielsweise Molybdän, Lanthanhexaborid, Hafnium, diamantähnlicher Kohlenstoff verwendet (B.C. Djubua, N.N. Chubun, Emission properties of Spindt-Type Cold Cathodes with Different Emission Cone Material, IEEE Transactions on Electron Devices, 38 (1991) No. 10, S. 2314—2316).

Nachteilig ist bei der Verwendung von Spitzen und Kanten, die nach den bekannten Verfahren hergestellt werden, daß sich der Elektronenstrom mit der Betriebszeit verringert, da die Spitzen oder Kanten durch positive Ionen des unvermeidlichen Restgases im System zerstört werden. Das gleiche gilt für die Feldemissionskathoden, die durch Aufdampftechniken hergestellt werden. Dies ist vor allem dadurch bedingt, daß die Materialstruktur der Emissionsspitzen nicht eindeutig definiert ist. Hierdurch kann die Geometrie und Mikrostruktur der Spitze und damit die Austrittsarbeit der Elektronen in so großen Grenzen variieren, daß der Elektronenstrom mehrerer Spitzen, die in einem Prozeß hergestellt werden, um Zehnerpotenzen unterschiedlich ist und dies sich zudem mit der Betriebsdauer ändert.

Außerdem können nach dem Stand der Technik die Feldemissionskathoden für die Vakuummikroelektronik nicht in der optimalen Geometrie hergestellt werden. Feldstärkerechnungen für unterschiedliche Geometrien der Spitzen zeigen, daß die günstigste Form einer Feldemissionskathode ein schlanker Stab ist (Utsumi, Vacuum Microelectronics: What's New and Exciting, IEEE

Transactions on Electron Devices 38 (1991) S. 2276—2283). Mit den heutigen Verfahren der Mikrostrukturtechnik lassen sich allenfalls kegelförmige Spitzen definiert herstellen.

Kohlenstoff-Nanoröhrchen wurden erstmals von Iijima (Nature, 354 (1991) S. 56) im Elektronenmikroskop beobachtet und können heute in größeren Mengen beispielsweise an der Kathode eines Lichtbogens erzeugt werden (Iijima, Materials Science and Engineering, B19 (1993) S. 172—180). In Gegenwart von Eisen oder Kobalt lassen sich einschalige Kohlenstoff-Nanoröhrchen erzeugen. Theoretische Berechnungen zeigen, daß je nach Helizität der hexagonalen Ringstruktur der Wände die Kohlenstoff-Nanoröhrchen elektrisch leitend oder halbleitend sind (Saito, Fujita, Dresselhaus, Dresselhaus, Materials Science and Engineering, B19 (1993) 185—191). Die Kohlenstoff-Nanoröhrchen lassen sich auch mit Metallen füllen, beispielsweise mit Blei. Weitere Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind in der Literatur beschrieben: Kohlenstoff-Nanoröhrchen lassen sich durch katalytische Zersetzung von Acetylen über Eisen-Partikel bei etwa 700°C herstellen (Jose-Yacaman, Miki-Yoshida, Rendon, Applied Physics Letters 62 (6) 1993, S. 657—659).

In Gegenwart von Methan, Argon und Eisendampf lassen sich einschalige Kohlenstoff-Nanoröhrchen in dem Ruß-Niederschlag an den Kammerwänden einer Lichtbogenapparatur finden (Iijima, Nature 363 (1993) S. 603—605).

Durch Verdampfen einer Kohlefolie im Hochvakuum lassen sich mehrschalige Kohlenstoff-Nanoröhrchen auf einer Graphitoberfläche abscheiden (Ge, Sattler, Science 260 (1993) S. 515—518).

Durch Verdampfen von hochreinem Graphit mit Elektronenstrahlen im Vakuum können Kohlenstoff-Nanoröhrchen auf Substraten aus verschiedenen Materialien hergestellt werden, wobei die Kohlenstoff-Nanoröhrchen in Richtung des Dampfstrahls ausgerichtet sind (Kosakovskaya u. a., JETP Lett., 56 (1992) 26).

Neben den Kohlenstoff-Nanoröhrchen scheiden sich auf dem Substrat im allgemeinen auch ungeordnete Kohlenstoffpartikel ab.

Diese können beispielsweise durch Behandlung in oxidierender Atmosphäre bei erhöhter Temperatur von bis zu 500°C, vorzugsweise 400°C, entfernt werden. In gleicher Weise können die Kohlenstoff-Nanoröhrchen in oxidierender Atmosphäre (Luft, CO₂ oder reinem Sauerstoff) an den Abschlußkappen geöffnet werden. Dies bietet die Möglichkeit, die Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit Metallen zu füllen, wie von Ajayan u. Iijima in Nature 361, S. 333 für die Füllung mit Blei beschrieben ist.

Grundsätzlich ist es möglich, diese nach einem der oben beschriebenen Verfahren hergestellten Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit Hilfe von Mikromanipulatoren auf einer geeigneten Unterlage zu befestigen und so eine Feldemissionskathode herzustellen. Dieses Verfahren ist aber unpraktisch und insbesondere für Feldelektronenarrays mit vielen Kathodenspitzen, wie in der Vakuummikroelektronik angestrebt wird, nicht geeignet.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe beziehungsweise das technische Problem zugrunde, eine Feldemissionskathoden-einrichtung anzugeben, die die Nachteile des Standes der Technik vermeidet, eine hohe

Emissionsqualität gewährleistet, eine erhöhte Betriebsdauer ermöglicht und insbesondere dem Beschuß der Ionen des Restgases standhält. Darüberhinaus liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe beziehungsweise das technische Problem zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Feldemissionskathodeneinrichtung der eingangs genannten Art anzugeben, das eine technisch optimale Herstellung gewährleistet und wirtschaftlich einsetzbar ist.

Die erfindungsgemäße Feldemissionskathodeneinrichtung ist durch die Merkmale des Anspruchs 1 gegeben. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Feldemissionskathodeneinrichtung ist durch die Merkmale des Anspruchs 9 gegeben. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die erfindungsgemäße Feldemissionskathodeneinrichtung zeichnet sich demgemäß dadurch aus, daß der elektronenemittierende Teil der Feldemissionskathode zumindest teilweise bevorzugt röhrenförmige Käfigmoleküle und/oder Verbindungen mit Käfigmolekülen und/oder röhrenförmige atomare Netzwerke, gegebenenfalls mit Abschlußkappen mit Durchmesser-Abmessungen im Nanometerbereich, aufweist.

Bevorzugt können hierbei die röhrenförmigen atomaren Netzwerke mit Abschlußkappen aus Kohlenstoff- und/oder Bor- und/oder Stickstoffatomen versehen sein, die Öffnungen aufweisen.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Feldemissionskathodeneinrichtung zeichnet sich dadurch aus, daß als Feldemissionskathode Kohlenstoff-Nanoröhrchen verwendet werden. Kohlenstoff-Nanoröhrchen können einschalig mit einem Durchmesser von ca. 1 Nanometer und Längen von über 1 Mikrometer oder auch mehrschalig mit bis zu einigen Nanometern Durchmesser hergestellt werden. Es lassen sich auch Bündel von einschaligen Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit Durchmessern von etwa 5 Nanometern herstellen. Die Wände der Kohlenstoff-Nanoröhrchen bestehen aus Kohlenstoffatomen in hexagonaler Anordnung, während die Abschlußkappen zusätzlich Fünfringstrukturen enthalten. Die einzelnen Kohlenstoffatome der Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind chemisch stark gebunden, wodurch die Kohlenstoff-Nanoröhrchen eine extrem hohe mechanische Festigkeit aufweisen. Hieraus resultiert auch die hohe Sputterfestigkeit im Vergleich zu den regellos gewachsenen Spitzen, die nach dem Stand der Technik aufgedampft werden.

Die Verwendung der an sich bekannten Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Feldemissionskathode verbindet also den Vorteil einer optimalen Geometrie mit der hohen Festigkeit, wodurch sichergestellt ist, daß die Emissionseigenschaften derartiger Feldemissionskathoden sich während des Betriebes nicht verändern im Gegensatz zu den bisher verwendeten Kathodenspitzen.

Um die genannten Vorteile der Kohlenstoff-Nanoröhrchen auch für die Herstellung von Feldemissionskathodenarrays der Vakuummikroelektronik nutzbar zu machen, müssen die bekannten Verfahren zur Herstellung derartiger Anordnungen erfindungsgemäß so modifiziert werden, daß Kohlenstoff-Nanoröhrchen an entziffernd präparierten Stellen eines Substrats wachsen.

Das Herstellungsverfahren kann zur Herstellung sowohl einzelner Feldemissionskathoden als auch von Feldemissionskathodenarrays eingesetzt werden.

Weitere Ausführungsformen und Vorteile der Erfindung ergeben sich durch die in den Ansprüchen ferner

aufgeführten Merkmale sowie durch die nachstehend angegebenen Ausführungsbeispiele. Die Merkmale der Ansprüche können in beliebiger Weise miteinander kombiniert werden, insoweit sie sich nicht offensichtlich gegenseitig ausschließen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

Die Erfindung sowie vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen derselben werden im folgenden anhand der in der Zeichnung dargestellten Beispiele näher beschrieben und erläutert. Die der Beschreibung und der Zeichnung zu entnehmenden Merkmale können einzeln für sich oder zu mehreren in beliebiger Kombination erfindungsgemäß angewandt werden. Es zeigen

Fig. 1 ein einzelnes Feldemissionselement eines Feldemitterarrays, wie es nach dem Stand der Technik hergestellt werden kann,

Fig. 2 dasselbe Element nach dem ersten erfindungsgemäßen Verfahrensschritt, um die Emissionsspitze mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen zu versehen,

Fig. 3 dasselbe Element nach dem Aufdampfen von Kohlenstoff,

Fig. 4 dasselbe Element nach dem letzten Verfahrensschritt im endgültigen Zustand,

Fig. 5 einen Ausschnitt aus einem Feldemitterarray mit einzeln ansteuerbaren Emissionsspitzen,

Fig. 6 den Querschnitt eines Graphitplättchens mit Schneidkante,

Fig. 7 im Querschnitt einen vorbereiteten Block von zehn Graphitplättchen mit Spannvorrichtung zum Aufdampfen von Kohlenstoff-Nanoröhrchen und

Fig. 8 eine Diode für die Leistungsimpulstechnik mit einer erfindungsgemäß präparierten Feldemissionskathode.

WEGE ZUM AUSFÜHREN DER ERFINDUNG

Im folgenden wird an einem Beispiel erläutert, wie Feldemissionskathoden aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen hergestellt werden können, die beispielsweise als Kathoden für Dioden oder Schalter dienen. In einem zweiten Beispiel wird erläutert, wie Feldemissionskathoden für ein Feldemitterarray mit Verfahren der Mikrostrukturtechnik hergestellt werden können.

Beispiel

Herstellung von Einzelkathoden auf einer Schneide

Quadratische Graphitplättchen von 1 cm (Zentimeter) Kantenlänge und einer Stärke von 1 mm (Millimeter) werden an einer Kante zu einer Schneide geschliffen oder geätzt. Fig. 6 zeigt ein derartiges Graphitplättchen 100 mit einer einseitig abgeschrägten Schneide 101. In Fig. 7 ist dargestellt, wie zehn dieser Graphitplättchen 100a bis 100j in einer Spannvorrichtung 103 zu einem Block derart zusammengefaßt sind, daß die Schneiden 101a bis 101j auf einer Seite des Blocks in einer Ebene liegen und zwischen den Graphitplättchen jeweils als Abstandshalter 102a bis 102j eine Aluminiumfolie oder eine Teflonfolie liegt. Die Spannvorrichtung besteht aus zwei Messingblöcken, in die Ausnehmungen zur Aufnahme der zehn Graphitplättchen mit den Abstandsfolien 104 zusammengeschraubt.

Der vorbereitete Block wird in eine Vakuumapparatur eingebaut, in der ein Target aus hochreinem Graphit

mit einem Elektronenstrahl verdampft wird. Dabei sind das Graphittarget und der Block senkrecht zueinander angeordnet, daß der Kohlenstoffdampf senkrecht auf die Ebene mit den Graphitschneiden auftrifft. Unter diesen Bedingungen wachsen auf den Schneidenkanten Kohlenstoff-Nanoröhrchen einzeln und in Bündeln von mehreren Röhrchen in Richtung des Kohlenstoffdampfstrahls. Nachdem eine Schichtstärke von einigen Zehntel Mikrometern erreicht ist, wird der Aufdampfvorgang beendet.

Die Schneidenkanten und die abgeschrägten Flächen der Graphitplättchen sind jetzt mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen beschichtet, die eine außerordentlich hohe mechanische Festigkeit aufweisen. Die Mikrostruktur der Oberfläche ist durch röhrenförmige Erhebungen mit scharfen Spitzen, die einen Krümmungsradius von wenigen Nanometern haben, gekennzeichnet.

In Fig. 8 ist dargestellt, wie ein in dieser Art präpariertes Graphitplättchen in einer als Schaltelement dienende Diode eingesetzt werden kann. In einem evakuierten Glaskolben 110 sind eine großflächige Anode 112 und ein Kathodenstift 111 eingeschmolzen. Auf dem Kathodenstift ist das Graphitplättchen 100 mit der Schneidkante 101 so befestigt, daß es der Anode im Abstand von etwa 1 mm gegenübersteht. Bei Anlegen einer ausreichend hohen negativen Spannung an die Kathode kann ein elektrischer Strom durch die Diode fließen.

In gleicher Weise lassen sich statt einer einzelnen Schneidkante mehrere Schneidkanten als Kathode verwenden.

Diese Schneidkanten zeichnen sich dadurch aus, daß sie im Gegensatz zu Schneidkanten ohne Kohlenstoff-Nanoröhrchen eine wesentlich größere Überhöhung des elektrischen Feldes aufweisen, was sich darin äußert, daß bei gleicher Spannung der Feldemissionsstrom größer ist. Darüberhinaus werden die Emissionsspitzen nicht durch Ionen des Restgases bereits nach kurzer Betriebszeit zerstört.

Das geschilderte Herstellungsverfahren läßt sich problemlos auf eine größere Anzahl von Graphitplättchen mit längerer Schneidkante übertragen. Ebenso lassen sich der Kantenwinkel und der Abstand der Schneidkanten voneinander in weiten Grenzen variieren. Es ist somit eine Feldemissionskathode vorgestellt, deren elektronenemittierende Fläche und Stromdichte an viele Anwendungen beispielsweise in der Leistungsimpulstechnik anpaßbar ist.

Beispiel

Herstellung von Feldemissionskathoden als Array

Zunächst wird nach einem vorbekannten Verfahren ein Array von Feldemitterkathoden und Gateelektroden aus Molybdän auf einem dotierten Siliziumsubstrat mit den Methoden der Siliziumprozeßtechnik hergestellt, wie es beispielsweise in dem Artikel Spindt et al., J. Appl. Physics 47 (1976), S. 5248ff beschrieben ist (siehe auch Busta a.a.O. und Iannazzo a.a.O.). In Fig. 1 ist eine Feldemitterkathode mit Gateelektrode dargestellt. Mit 10 ist das elektrisch leitfähig, n-dotierte Siliziumsubstrat bezeichnet, 11 bezeichnet eine ca. 2 µm starke aufgedampfte Isolierschicht aus SiO₂, 12 die ca. 0,5 µm stark aufgedampfte Molybdän-Gate-Elektrode, 13 ist die spitzenförmige Feldemissionskathode aus Molybdän. Vorteilhaft werden die Gate-Öffnungen 14 der Molybdän-schicht zwischen 0,4 und 0,8 µm gewählt; damit wird in dem zitierten Herstellungsverfahren erreicht, daß die Katho-

denkegelspitzen etwa 0,5 µm unterhalb der Gateelektroden liegen.

In einem folgenden Prozeßschritt wird auf das Feldemitterarray, das in dieser Form bereits dem Stand der Technik entspricht, eine Opferschicht aus Aluminium aufgebracht, indem das Substrat senkrecht zur Oberfläche in Rotation versetzt und unter streifendem Einfall mit Aluminium bedampft wird. Durch diese Art des Aufdampfens wird vermieden, daß das Aluminium sich in den Kathodenöffnungen niederschlägt. Die Fig. 2 zeigt ein Feldemitterelement nach diesem Prozeßschritt; die Aluminium-Opferschicht ist mit 20 bezeichnet.

In nächsten Prozeßschritt wird ein Graphittarget, das oberhalb des Feldemitterarrays angeordnet ist, durch einen Elektronenstrahl verdampft und der Kohlenstoff auf dem Feldemitterarray abgeschieden. Ein Teil des Kohlenstoffatomstrahls dringt durch die Gateöffnungen und schlägt sich auf den Kathodenspitzen nieder. Wie aus einer Veröffentlichung von Kosakovskaya u. a., JETP Lett., 56 (1992) 26 bekannt ist, bilden sich dabei röhrenförmige parallele Graphitfasern in Richtung des einfallenden Atomstrahls. Eine Verbesserung des Wachstumsprozesses wird erreicht, wenn während dieses Prozeßschrittes eine Spannung UG von der Größenordnung 50 V zwischen Kathoden- und Gateschicht gelegt wird. Die mittlere Feldstärke liegt dann in der Größenordnung von 50 V/0,5 µm = 10⁸ V/m; durch die Überhöhung der Feldstärke an der Spitze steigt diese dort auf über 10⁹ V/m an. Die hohe Feldstärke an der Faserspitze bewirkt offensichtlich, daß die Faserenden geöffnet bleiben und das Wachstum der Fasern verbessert wird (Smalley, a.a.O. S. 4). Die Fig. 3 zeigt ein Feldemitterelement nach diesem Prozeßschritt, wobei mit 30 die abgeschiedene Kohlenstoffschicht auf der Gateelektrode und mit 31 ein oder mehrere Kohlenstoff-Nanoröhrchen auf der Molybdänschicht bezeichnet sind. Schematisch ist auch die Spannungsquelle zur Erzeugung der Feldstärke an der Kathodenspitze dargestellt.

Über den Emissionsstrom I_c kann das Wachstum der Kohlenstoff-Nanoröhrchen kontrolliert werden. Je länger die aufgewachsenen Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind, umso stärker wird der Emissionsstrom. Der Prozeß muß rechtzeitig abgebrochen werden, wenn die Kohlenstoff-Nanoröhrchen einige Zehntel µm Länge erreicht haben. Vorteilhaft wird hierbei die Gatespannung UG leicht moduliert. Der Quotient dI_c/dU_G wird als differentielle Steilheit bezeichnet und kann als Maß für die Qualität des Feldemitterarrays dienen.

In einem letzten Schritt wird die Kohlenstoffschicht mit der Aluminiumopferschicht weggeätzt, so daß das Feldemitterelement nach diesem Schritt wie in Fig. 4 dargestellt aussieht.

In Abwandlung des beschriebenen Herstellprozesses können die Kathoden statt in ihrer Gesamtheit elektrisch verbunden zu sein und auf gleichem Potential zu liegen auch so hergestellt werden, daß jeweils nur eine Reihe elektrisch miteinander gekoppelt ist. In gleicher Weise können die Gateelektroden derart hergestellt werden, daß sie ebenfalls nur in einer Reihe elektrisch gekoppelt sind, allerdings senkrecht zur Richtung der in Reihe geschalteten Kathoden. Hiermit ist die Möglichkeit gegeben, jede Kathode einzeln anzusteuern. Diese Art der Schaltung ist vorbekannt und beispielsweise für den Bildschirm mit digital ansteuerbaren Bildpunkten der Firma LETI verwendet (beschrieben in Busta a.a.O. S. 69–70). Schematisch ist diese Schaltung für drei Kathodenreihen und drei Gatereihen in Fig. 5 in Draufsicht dargestellt.

Auf einem Substrat mit elektrisch nicht leitender Oberfläche 1 sind elektrisch leitfähige Kathodenbahnen K1, K2 und K3 beispielsweise aus n-dotiertem Silizium in einer Breite von wenigen Mikrometern aufgebracht. Die nachfolgende — nicht dargestellte — Isolierschicht aus Siliziumdioxid in einer Stärke von etwa 2 Mikrometer entspricht der von Spindt beschriebenen Anordnung. Die Gateelektroden G1, G2 und G3 werden ebenso wie die Kathoden streifenförmig, allerdings senkrecht zur Richtung der Kathodenbahnen, aufgebracht. Die weiteren Prozeßschritte entsprechen den Schritten, wie sie zur Herstellung der nicht einzeln ansteuerbaren Feldemitterkathoden angewendet werden.

Die mittlere Elektrode der letzten Spalte in Fig. 5 läßt sich nun beispielsweise so ansteuern, indem an den Kathodenstreifen K2 eine negative Spannung und an den Gatestreifen G3 eine positive Spannung gelegt wird; es fließt dann ein Feldemissionsstrom aus dieser Elektrode, der im Kathoden- oder Gatekreis gemessen werden oder mit einer — hier nicht gezeichneten — Sauganode nachgewiesen werden kann.

In dem hier beschriebenen Herstellverfahren kann diese Anordnung der Kathodenstreifen und Gatestreifen dazu verwendet werden, um den Herstellvorgang jeder einzelnen Kathode gezielt zu kontrollieren. Es ist dann möglich, den Emissionsstrom während des Herstellprozesses aus jeder Feldemitterspitze zu messen und nicht nur den Summenwert des gesamten Feldemitterarrays. Durch Wegschalten der Spannung an einer Feldemissionskathode wird die Bildung einer Abschlußkappe mit Fünfringstrukturen begünstigt, so daß kein weiteres Wachstum mehr erfolgt.

Vorteilhaft für die Bildung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen ist es, wenn der Bildungsvorgang bei erhöhten Temperaturen von 100 bis 700°C (Grad Celsius), vorzugsweise 300—400°C, stattfindet.

Ebenfalls ist es vorteilhaft, wenn vor dem Aufspatzen des Kohlenstoffs eine wenige Atomlagen dicke Schicht von Eisen oder Kobalt auf die Molybdänkathodenspitzen aufgebracht wird. Offenbar wirkt Eisen und Kobalt katalytisch positiv auf die Bildung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen.

In Abwandlung der Erfindung kann man auch auf den Vorteil der schlanken, zylindrischen Form der Kohlenstoff-Nanoröhrchen verzichten und nur den Vorteil der hohen mechanischen Stabilität von Käfigmolekülen, das heißt Widerstandsfähigkeit gegen den Beschuß der Kathode durch positive Restgasionen, ausnutzen. In diesem Fall werden die in herkömmlicher Weise — durch Aufdampfen im Vakuum mit den Verfahren der Mikrostrukturtechnik oder durch Ätzen — hergestellten Kathoden mit elektrisch leitfähigen Käfigmolekülen beschichtet. Die Käfigmoleküle können Fullerene, Heterofullerene oder deren Derivate sein, insbesondere auch endohedrale und exohedrale Verbindungen beispielsweise der Art M_3C_{60} oder M_3C_{70} , wobei M ein Metall, vorzugsweise die Alkalimetalle Kalium oder Natrium, bedeutet. Die Käfigmoleküle können auch in kristalliner Form, beispielsweise c_{60} in Form von Fullerit, auf die Kathode aufgebracht werden.

ANWENDUNGEN

Die Feldemissionskathoden, deren Widerstandsfähigkeit und Emissionsigenschaften durch die Beschichtung mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen oder auch mit Fullerenen und deren Derivaten in molekularer oder kristalliner Form verbessert worden sind, können überall

dort eingesetzt werden, wo bisher thermionische Kathoden im Vakuum eingesetzt wurden, und in allen Anwendungen der Vakuummikroelektronik. Typische Anwendungsfelder werden im folgenden aufgeführt, wobei die Aufzählung nicht erschöpfend ist und der Fachmann die erfindungsgemäße Feldemissionskathode problemlos auf ähnliche Anwendungen übertragen kann.

Einzelemitterspitze, Emitterkanten oder Emitterarrays können als Elektronenquelle eingesetzt werden für Röntgenröhren, Röntgenröhren mit flächigen, ansteuerbaren Kathoden, beispielsweise für die Computertomographie, Elektronenstrahlolithographie, Miniaturelektronenmikroskop, Leistungsschaltröhren, Diode oder Triode, Logikschaltelement, Bildschirm.

Feldemissionskathoden können in miniaturisierten elektronischen Bauteilen eingesetzt werden, wie Höchstfrequenzdioden, Höchsthäufigenztrioden, Dioden und Trioden in Kombination mit Halbleiterbauelementen, temperaturfesten Dioden und Trioden in KFZ-Motoren, temperaturfesten Logik-Bauelementen, elektronischen Bauelementen mit Dioden- und Triodenfunktionen, die eine besondere Festigkeit gegenüber elektromagnetische Störstrahlung und ionisierende Strahlung aufweisen, Drucksensoren, bei denen der Abstand Kathode Gate durch den Druck beeinflusst wird, Mikrowellengeneratoren und -verstärker.

Als Array können Feldemissionskathoden bevorzugt eingesetzt werden als großflächige Elektronenquellen hoher Stromdichte, ansteuerbare Elektronenquellen für flache Bildschirme hoher Leuchtdichte in ein- oder mehrfarbiger Ausführung.

Patentsprüche

1. Feldemissionskathodeneinrichtung aus einem elektrisch leitfähigen Material und mit einer schlanken stabförmigen Geometrie oder einer Schneidkante zur Erzielung einer hohen Überhöhung der elektrischen Feldstärke, dadurch gekennzeichnet, daß der elektronenemittierende Teil der Feldemissionskathode zumindest teilweise bevorzugt röhrenförmige Käfigmoleküle und/oder Verbindungen mit Käfigmolekülen und/oder röhrenförmige atomare Netzwerke, gegebenenfalls mit Abschlußkappen mit Durchmesser-Abmessungen im Nanometerbereich, aufweist.
2. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bevorzugt röhrenförmigen Käfigmoleküle und/oder röhrenförmigen atomaren Netzwerke mit Abschlußkappen aus Kohlenstoff- und/oder Bor- und/oder Stickstoffatomen Öffnungen aufweisen.
3. Einrichtung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die röhrenförmigen atomaren Netzwerke einschalige Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind.
4. Einrichtung nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die röhrenförmigen atomaren Netzwerke mehrschalige Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind.
5. Einrichtung nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die ein- und/oder mehrschaligen Kohlenstoff-Nanoröhrchen zu Bündeln zusammengefaßt sind.
6. Einrichtung nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit Metall

gefüllt sind.

7. Einrichtung nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Feldemissionskathode zumindest teilweise mit exohedralen Verbindungen von Käfigmolekülen, vorzugsweise Alkali-Fullerenverbindungen, bedeckt ist. 5

8. Einrichtung nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Feldemissionskathode zumindest teilweise mit endohedralen Verbindungen von Käfigmolekülen bedeckt ist. 10

9. Verfahren zur Herstellung von Feldemissionskathodeneinrichtungen nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Käfigmoleküle und/oder Verbindungen mit Käfigmolekülen und/oder röhrenförmige atomare Netzwerke, gegebenenfalls mit Abschlußkappen mit Durchmesser-Abmessungen im Nanometerbereich, aus der Gasphase aufwachsen. 20

10. Verfahren zur Herstellung einer Feldemissionskathodeneinrichtung mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlenstoff-Nanoröhrchen aus der Gasphase aufwachsen. 25

11. Verfahren zur Herstellung von Feldemissionskathoden aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß während der Herstellung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen ein elektrisches Feld zwischen dem Fußpunkt des Kohlenstoff-Nanoröhrchens als Kathode und einer im Abstand angeordneten Anode liegt. 30

12. Verfahren zur Herstellung von Feldemissionskathoden aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Fußpunkt jedes Kohlenstoff-Nanoröhrchens die metallische Spitze einer konventionell hergestellten Feldemissionskathode ist. 35

13. Verfahren zur Herstellung von Feldemissionskathoden aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß an den Fußpunkten der Kohlenstoff-Nanoröhrchen katalytisch wirkende Metalle wie Eisen oder Kobalt aufgebracht sind. 45

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

- Leersseite -

Fig. 1

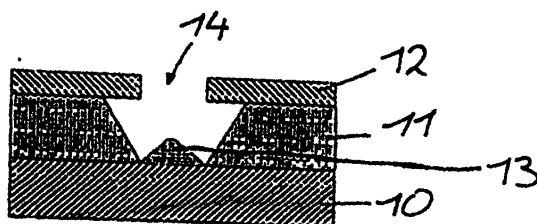


Fig. 2

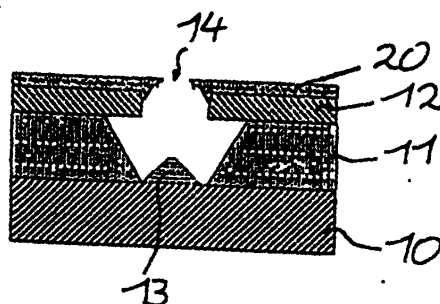


Fig. 3

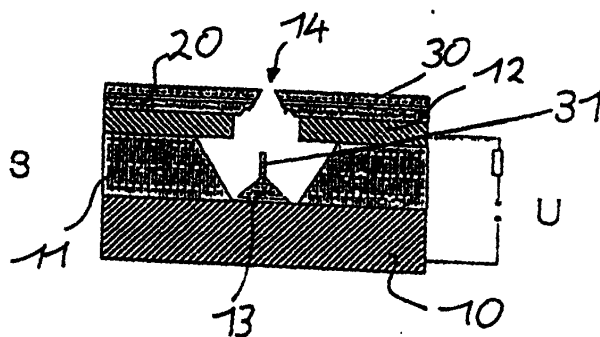
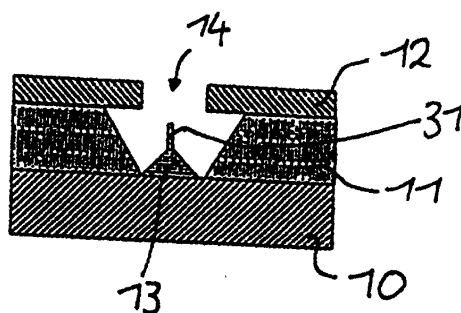


Fig. 4



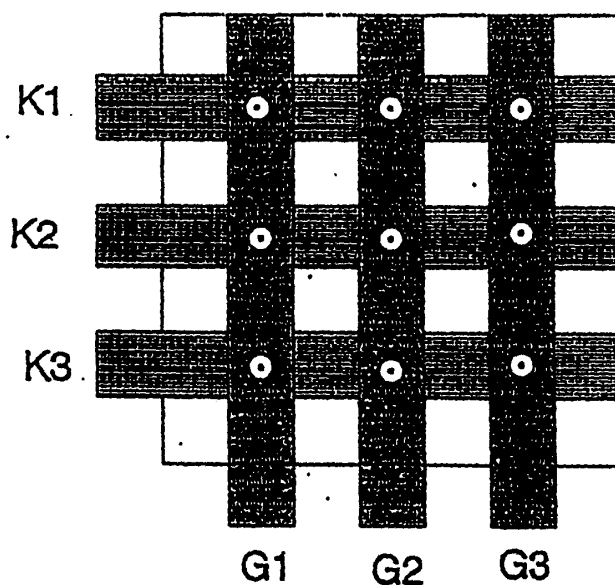
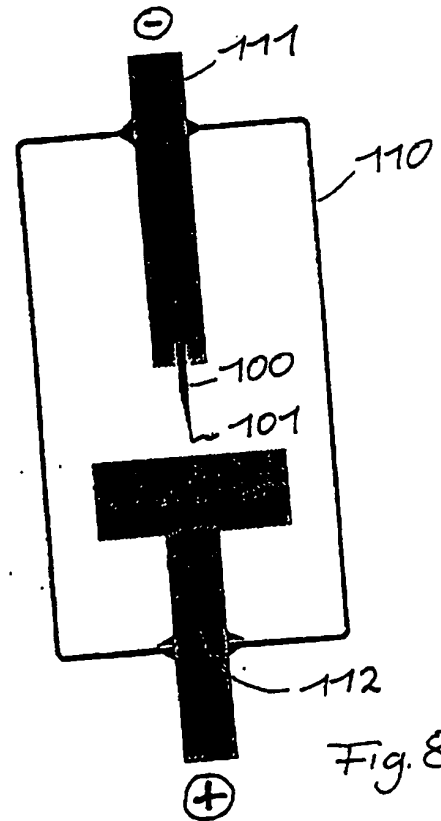
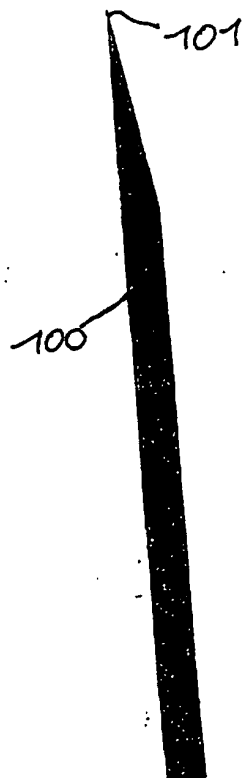
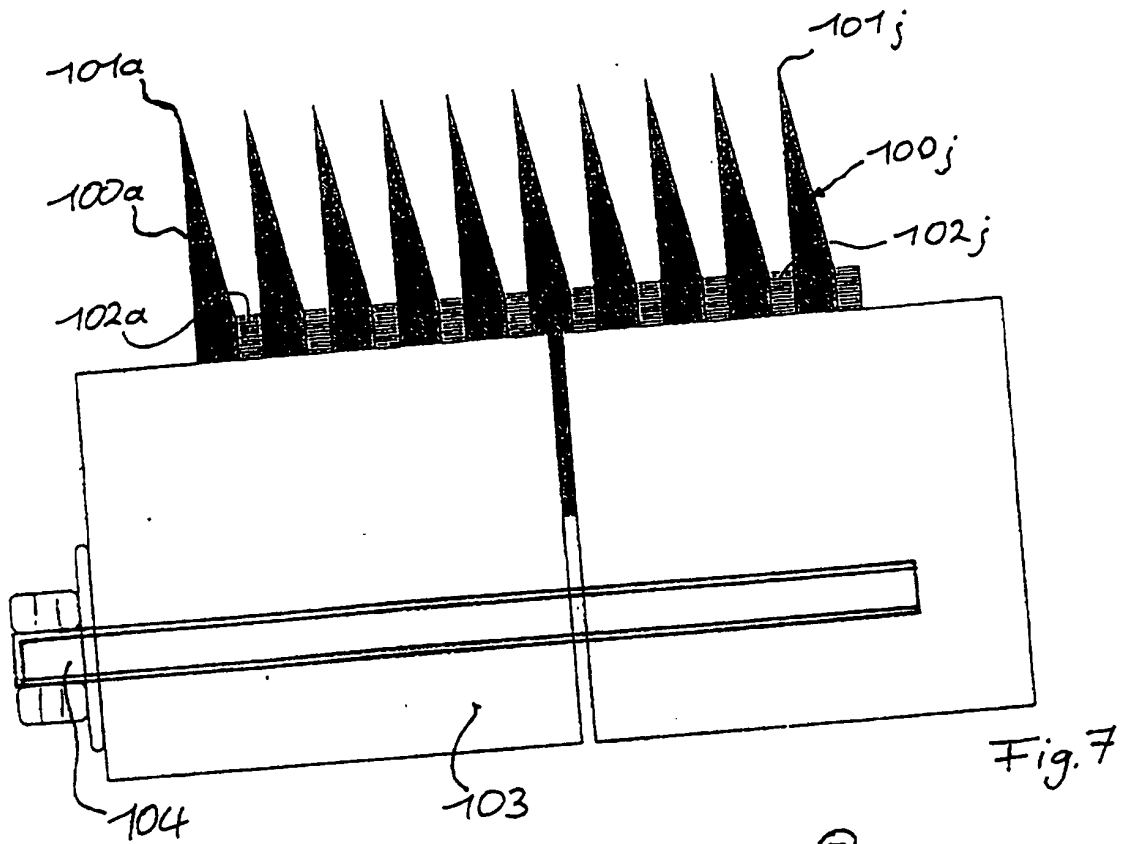


Fig. 5



German Patent No. 44 05 768 A1

Translated from German by the Ralph McElroy Co., Custom Division
P.O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA

Code: 451-61231

Ref.: Z-hy-(SR)

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 4,405,768 A1
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl.⁶:

H 01 J 1/30
H 01 J 9/00
C 07 D 487/08
C 01 B 31/00
//H 01 J 37/073
19/24
35/30

Application No:

P 44 05 768.7

Filing Date:

February 23, 1994

Laid-Open to Public
Inspection:

August 24, 1995

FIELD EMISSION CATHODE DEVICE AND METHOD FOR ITS PRODUCTION

Applicant:

Till Keesmann,
69115 Heidelberg
(Germany)

Inventors:

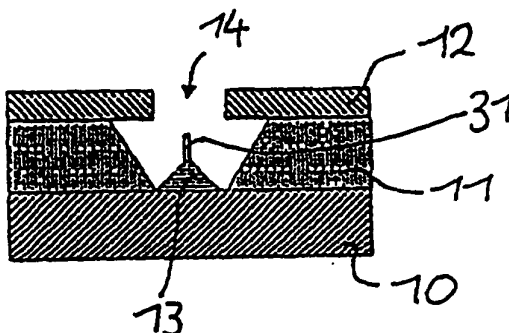
Till Keesmann,
69115 Heidelberg;

Hubert Grosse-Wilde,
91077 Neunkirchen
(Germany)

Agent:

H. Müller, G. Clemens,
patent attorneys,
74074 Heilbronn

A field emission cathode device consisting of an electrically conductive material and with a slender rod-shaped configuration or a cutting edge to attain a high increase in the electric field strength, characterized in that the electron-emitting part of the field emission cathode preferably has, at least in part, tubular cage molecules and/or compounds with cage molecules and/or tubular, atomic networks, perhaps with closure caps with diameter dimensions in the nanometer range.



The following data are taken from the documents submitted by the applicant.

The invention concerns a field emission cathode device and a method for its production.

Field emission is the term used for the exiting of electrons from the surface of an electrical conductor under the effect of an electric field of more than 10^9 V/m. In actual practice, such field strengths occur on sharp edges or tips, on which field-strength increases appear, wherein a high vacuum is required to avoid gas discharges.

State of the art

Technically, field emission cathodes are used, for example, with a field electron microscope, using electron accelerators, with high-performance circuits (West German Patent No. 3,924,745 A1 (Offenlegungsschrift), and in field emission diodes and field emitter arrays for vacuum microelectronics (thus, for example, Busta, Vacuum microelectronics-1992, Journal of Micromechanics and Microengineering, 2 (1992), pp. 53-60, and Iannazzo, A Survey of the Present Status of Vacuum Microelectronics, Solid State Electronics, 36 (1993), pp. 301-320). A tungsten wire, whose tip is so fine through etching that it can no longer be seen under a light microscope, can be used as a field emission cathode. Likewise by etching, carbon fibers can be produced at the ends in a sufficiently fine form (Heinrich, Essig, Geiger, Appl. Phys. (1977) 12, pp. 197-202) so as to be used as a field emission cathode.

In vacuum microelectronics, the field emission cathodes are generally produced with the methods of microprocess technology by etching and vapor deposition, using lithographically produced masks (see Busta, Vacuum microelectronics-1992, Journal of Micromechanics and Microengineering, 2 (1992), pp. 53-60). In this way, it is possible to use cone-shaped tips with a radius of curvature of a few nm or wedge-shaped cutting edges with a comparable radius of

curvature. Molybdenum, lanthanum hexaboride, hafnium, and diamond-like carbon, for example, are used as the material for the cathode (B. C. Djubua, N. N. Chubun, Emission Properties of Spindt-Type Cold Cathodes with Different Emission Cone Material, IEEE Transactions on Electron Devices, 38 (1991) No. 10, pp. 2314-2316).

The disadvantage when using tips and edges produced according to the known methods is that the electron flow is reduced with the operating time, since the tips or edges are destroyed by positive ions of the unavoidable residual gas in the system. The same is true for the field emission cathodes produced by vapor deposition techniques. This is, above all, influenced by the fact that the material structure of the emission tips is not clearly defined. For this reason, the configuration and microstructure of the tip and thus the exiting work of the electrons can vary within such broad limits that the electron flow of several tips produced in one process differ by [several] powers of ten, and moreover changes with the operating time.

Furthermore, the field emission cathodes for vacuum microelectronics cannot be produced in the optimal configuration according to the state of the art. Field-strength calculations for different configurations of the tips show that the most favorable form of a field emission cathode is a slender rod (Utsumi, Vacuum Microelectronics: What's New and Exciting, IEEE Transactions on Electron Devices 38 (1991), pp. 2276-2283). With the current method of microstructure technology, it is possible to produce cone-shaped tips in a defined manner and in any case.

Carbon nano-tubes were observed for the first time by Iijima (Nature, 354 (1991), p. 56) under an electron microscope and can be produced today in large quantities, for example, on the cathode of

an electric arc (Iijima, Materials Science and Engineering, B19 (1993), pp. 172-180). In the presence of iron or cobalt, it is possible to produce one-shell carbon nano-tubes. Theoretical calculations show that, depending on the helical nature of the hexagonal ring structure of the walls, the carbon nano-tubes are electrically conducting or semiconducting (Saito, Fujita, Dresselhaus, Dresselhaus, Materials Science and Engineering, B19 (1993), pp. 185-191). The carbon nano-tubes can also be filled with metals, for example, with lead. Other methods for the production of carbon nano-tubes are described in the literature: Carbon nano-tubes can be produced by the catalytic decomposition of acetylene via iron particles at approximately 700°C (Jose-Yacaman, Miki.-Yoshida, Rendon, Applied Physics Letters 62 (6) 1993, pp. 657-659).

In the presence of methane, argon, and iron vapor, one-shell carbon nano-tubes can be found in the carbon black precipitate on the chamber walls of an electric arc apparatus (Iijima, Nature 363 (1993), pp. 603-605).

By evaporating a carbon film in a high vacuum, multishell carbon nano-tubes can be deposited on a graphite surface (Ge, Sattler, Science 260 (1993), pp. 515-518).

By evaporating high-purity graphite with electron beams in a vacuum, it is possible to produce carbon nano-tubes on substrates made of various materials, wherein the carbon nano-tubes are aligned in the direction of the vapor jet (Kosakovskaya et al., JETP Lett., 56 (1996) 26).

In addition to the carbon nano-tubes, unordered carbon particles are generally deposited on the substrate as well.

They can be removed, for example, by treatment in an oxidizing atmosphere at an elevated temperature of up to 500°C, preferably

400°C. In the same way, the carbon nano-tubes can be opened at the closure caps in an oxidizing atmosphere (air, CO₂, or pure oxygen). This offers the possibility of filling the carbon nano-tubes with metals, as is described by Ajayan and Iijima in Nature 361, p. 333 for filing with lead.

Basically, it is possible to affix these carbon nano-tubes, produced according to one of the methods described above, to a suitable substrate with the aid of micromanipulators and thus to produce a field emission cathode. This method, however, is impractical and--particularly for field electrode arrays with many cathode tips, as is desired in vacuum microelectronics--it is not suitable.

Description of the invention

The goal, or the problem, of the invention under consideration is to provide a field emission device that avoids the disadvantages of the state of the art, ensures a high emission quality, makes possible an increased operation time, and in particular withstands the bombardment of the ions of the residual gas. Moreover, the goal, or the technical problem, of the invention under consideration is to provide a method for the production of a field emission cathode device of the type mentioned at the beginning, which ensures a technically optimal production and can be used economically.

The field emission cathode device, in accordance with the invention, is given by the features of Claim 1. The method, in accordance with the invention, for the production of the field emission cathode device is given by the features of Claim 9.

Advantageous embodiments and refinements are the focus of the subclaims.

The field emission cathode device, in accordance with the invention, is accordingly characterized in that the electron-emitting part of the field emission cathode preferably has, at least in part, tubular cage molecules and/or compounds with cage molecules and/or tubular atomic networks, perhaps with closure caps with diameter dimensions in the nanometer range.

Preferably, the tubular atomic networks can be provided with closure caps made of carbon and/or boron and/or nitrogen atoms, which have openings.

A particularly preferred embodiment of the field emission cathode device, in accordance with the invention, is characterized in that carbon nano-tubes are used as the field emission cathodes. Carbon nano-tubes can be produced with one shell with a diameter of approximately 1 nm and lengths of over 1 μm , or also with several shells with up to a few nanometers in diameter. It is also possible to produce bundles of one-shell carbon nano-tubes with diameters of approximately 5 nm. The walls of the carbon nano-tubes are made of carbon atoms in a hexagonal arrangement, whereas the closure caps also contain five-membered ring structures. The individual carbon atoms of the carbon nano-tubes are chemically strongly bound, wherein the carbon nano-tubes have an extremely high mechanical strength. The high sputter strength, in comparison to the irregularly grown tips which are vapor-deposited according to the state of the art, results from this.

The use of the carbon nano-tubes, which are in fact known, as a field emission cathode therefore links the advantage of an optimal configuration with the high strength, wherein it is ensured that the emission characteristics of such field emission cathodes

do not change during operations, in contrast to the previously used cathode tips.

In order to make use of the aforementioned advantages of the carbon nano-tubes for the production of field emission cathode arrays of vacuum microelectronics, the known methods for the production of such arrangements must be modified in accordance with the invention so that carbon nano-tubes grow on correspondingly prepared sites of a substrate.

The production method can be used for both individual field emission cathodes as well as field emission cathode arrays.

Other specific embodiments and advantages of the invention result through the features also given in the claims and through the exemplified embodiments indicated below. The features of the claims can be combined with one another in any manner, to the extent that they are not obviously mutually exclusive.

Short description of the drawing

The invention and advantageous specific embodiments and refinements of the same are described and explained in more detail in the following with the aid of the examples represented in the drawing. The features to be deduced from the description and the drawing can be used individually, by themselves, or several of them can be employed, in any combination, in accordance with the invention. The figures show the following:

Figure 1, an individual field emission element of a field emitter array, as it can be produced according to the state of the art;

Figure 2, the same element according to the first method step, in accordance with the invention, in order to provide the emission tip with carbon nano-tubes;

Figure 3, the same element after the vapor-deposition of carbon;

Figure 4, the same element after the last method step in the final state;

Figure 5, a cutout from a field emitter array with individually regulatable emission tips;

Figure 6, the cross-section of a graphite plate with cutting edge;

Figure 7, in cross-section, a prepared block of ten graphite plates with a clamping device for the vapor-deposition of carbon nano-tubes; and

Figure 8, a diode for power impulse technology with a field emission cathode, prepared in accordance with the invention.

Ways to carry out the invention

An explanation will be given below, with an example as to how the field emission cathodes can be produced from carbon nano-tubes used, for example, as cathodes for diodes or circuits. In a second example, an explanation will be given as to how to produce field emission cathodes for a field emitter array with methods of microstructure technology.

Example

Production of individual cathodes on a cutting edge

Square graphite plates with an edge length of 1 cm (centimeter) and a thickness of 1 mm (millimeter) are ground or etched on an edge to form a cutting edge. Figure 6 shows such a graphite plate 100 with a one-sided, inclined cutting edge 101. Figure 7 shows how ten of these graphite plates 100a to 100j are brought together in a clamping device 103 to form a block in such a way that the cutting edges 101a to 101j lie on one side of the block in a plane and an aluminum film or a Teflon film lies between the graphite plates as spacers 102a to 102j. The clamping device is made of two brass blocks into which recesses are milled to accept the ten graphite plates with the spacer films. The blocks are screwed together with two screws 104.

The prepared block is installed in a vacuum apparatus, in which a target made of high-purity graphite is evaporated with an electron beam. The graphite target and the block are arranged in such a way that the carbon vapor strikes vertically on the plane with the graphite cutting edges. Under these conditions, carbon nano-tubes grow on the cutting edges, individually and in bundles of several tubes, in the direction of the carbon vapor jet. After a layer thickness of a few tenths of a micrometer is attained, the vapor-deposition process is ended.

The cutting edges and the inclined surfaces of the graphite plates are now coated with carbon nano-tubes, which have an extraordinarily high mechanical strength. The microstructure of the surface is characterized by tubular elevations with sharp tips, which have a radius of curvature of a few nanometers.

Figure 8 shows how a graphite plate prepared in this way can be used in a diode serving as a circuit element. A large-surface anode 112 and a cathode rod 111 are melted in an evacuated glass flask 110. The graphite plate 100 with the cutting edge 101 is fastened on the cathode rod in such a way that it is opposite the anode at a distance of approximately 1 mm. By applying a sufficiently high negative voltage on the cathode, an electrical current can flow through the diode.

Instead of one individual cutting edge, several cutting edges can be used as the cathode in the same manner.

These cutting edges are characterized in that in contrast to cutting edges without carbon nano-tubes, they exhibit a substantially larger increase in the electric field, which is manifested in that the field emission current is larger with the same voltage. Moreover, the emission tips are not destroyed by ions of the residual gas after a short operating time.

The described production method can be applied, without any problems, to a larger number of graphite plates with a longer cutting edge. Likewise, the edge angle and the distances of the cutting edges from one another can be varied within broad limits. It is thus possible to conceive of a field emission cathode whose electron-emitting surface and current density can be adapted to many applications, for example, in power impulse technology.

Example

Production of field emission cathodes as an array

First, according to a previously known method, an array of field emitter cathodes and gate electrodes made of molybdenum will

be produced on a doped silicon substrate with the methods of silicon process technology, as described, for example, in the article Spindt et al., J. Appl. Physics 47 (1976), p. 5248 ff (see also Busta, loc. cit. and Iannazzo, loc. cit.). Figure 1 shows a field emitter cathode with a gate electrode; 10 designates the electrically conductive, n-doped silicon substrate; 11 is an approximately 2- μm -thick, vapor-deposited insulation layer made of SiO_2 ; 12 is the approximately 0.5- μm -thick, vapor-deposited molybdenum gate electrode; and 13 is the tip-shaped field emission cathode made of molybdenum. Advantageously, the gate openings 14 of the molybdenum layer have thicknesses between 0.4 and 0.8 μm ; in the cited production method, this makes it possible for the cathode cone tips to be approximately 0.5 μm below the gate electrodes.

In a subsequent process step, a sacrificial layer of aluminum is applied on the field emitter array, which in this form already corresponds to the state of the art in that the substrate is rotated vertically in relation to the surface and is evaporated with aluminum with an oblique incidence. This type of vapor deposition prevents the aluminum from precipitating into the cathode openings. Figure 2 shows a field emitter element formed according to this process step; 20 designates the aluminum sacrificial layer.

In the next process step, a graphite target, which is placed above the field emitter array, is evaporated by an electron beam and the carbon is deposited on the field emitter array. A part of the carbon atomic beam penetrates the gate openings and precipitates onto the cathode tips. As is known from a publication by Kosakovskaya et al., JETP Lett., 56 (1992) 26, tubular, parallel graphite fibers form in the direction of the incident atomic beam. An improvement in the growth process is attained if, during this

process step, a voltage U_g on the order of 50 V is laid between the cathode and gate layers. The average field strength is then on the order of $50 \text{ V}/0.5 \text{ } \mu\text{m} = 10^8$ [sic; 10^8] V/m; by increasing the field strength at the tip, it rises there to over $\approx 10^9$ Vc/m. The high field strength at the fiber tip apparently causes the fiber ends to remain open and the growth of the fibers is improved (Smalley, loc. cit., p. 4). Figure 3 shows a field emitter element after this process step, wherein 30 designates the deposited carbon layer on the gate electrode and 31 represents one or more carbon nano-tubes on the molybdenum tip. The voltage source for the production of the field strength on the cathode tip is also schematically shown.

The growth of the carbon nano-tubes can be controlled via the emission current I_c . The longer the grown carbon nano-tubes, the stronger will be the emission current. The process must be broken off at the right time when the carbon nano-tubes have attained a few tenths of μm in length. Advantageously, the gate voltage U_g is easily modulated. The quotient dI_c/dU_g is designated as the differential slope and can be used as a measure of the quality of the field emitter array.

In a last step, the carbon layer with the aluminum sacrificial layer is etched away, so that the field emitter element looks like that shown in Figure 4 after this step.

As a modification of the described production process, instead of being electrically combined in their totality and lying on the same potential, the cathodes can be produced in such a way that only one row is electrically coupled with one another row. In the same way, the gate electrodes can be produced in such a way that they are electrically coupled in one row, but vertical to the direction of the cathodes connected in series. This allows the possibility of controlling each cathode individually. This type of

connection was known previously and, for example, is used for the LETI Company screen with digitally controllable image points (described in Busta, loc. cit., pp. 69-70). Schematically, this connection for three rows of cathodes and three rows of gates is represented in a top plane view in Figure 5.

Electrically conductive cathode paths K1, K2, and K3, for example, made of n-doped silicon, are applied in a width of a few micrometers on a substrate with electrically nonconductive surface 1. The subsequent--not depicted--insulation layer made of silicon in a thickness of approximately 2 μm corresponds to the arrangement described by Spindt. The gate electrodes G1, G2, and G3 are, like the cathodes, applied in the shape of strips, but vertical to the direction of the cathode paths. The other process steps correspond to the steps used for the production of the field emitter cathodes that cannot be controlled individually.

The average electrode of the last column in Figure 5 can be controlled, for example, in such a manner that a negative voltage is applied on the cathode strip K2 and a positive voltage is applied on the gate strip G3; a field emission current then flows from this electrode, which can be measured in the cathode or gate circuit or detected with a first anode--not depicted here.

In the production method described here, this arrangement of the cathode strips and gate strips can be used for deliberately controlling the production process of each individual cathode. It is then possible to measure the emission current during the production process from each field emitter tip and not only the sum of the total field emitter array. By switching away the voltage to a field emission cathode, the formation of a closure cap with five-membered ring structures is favored, so that further growth no longer takes place.

It is advantageous for the formation of the carbon nano-tubes if the formation process takes place at elevated temperatures of 100 to 700°C (degrees Celsius), preferably 300-400°C.

Likewise, it is advantageous if, before the sputtering of the carbon, a layer of iron or cobalt, which has a thickness of a few atomic layers, is applied on the molybdenum cathode tips. Obviously, iron and cobalt act positively on the formation of carbon nano-tubes.

As a modification of the invention, one can also dispense with the advantage of a slender, cylindrical shape of the carbon nano-tubes and utilize only the advantage of the high mechanical stability of cage molecules--that is, the resistance capacity toward the bombardment of the cathode by positive residual gas ions. In this case, the cathodes produced in the traditional manner--by vapor deposition in a vacuum with the methods of microstructure technology or by etching--are coated with electrically conductive cage molecules. The cage molecules can be fullerenes, heterofullerenes, or their derivatives, particularly, endohedral and exohedral compounds, for example of the M_3C_{60} or M_3C_{70} type, wherein M is a metal, preferably the alkali metals potassium or sodium. The cage molecules can also be applied in a crystalline form, for example, C_{60} in the form of fullerite, on the cathode.

Applications

Field emission cathodes, whose resistance capacity and emission characteristics were improved by coating with carbon nano-tubes or with fullerenes and their derivatives in molecular or crystalline form, can be used in all applications in which thermoionic cathodes were previously used in vacuum, and in all

applications of vacuum microelectronics. Typical application fields are listed below, wherein the listing is not exhaustive in that a specialist can apply the field emission cathode, in accordance with the invention, to similar applications without any problems.

Individual emitter tips, emitter edges, or emitter arrays can be used as an electron source for X-ray tubes, X-ray tubes with flat, controllable cathodes--for example, for computer tomography, electron beam lithography, miniature electron microscope, power switching tubes, diodes or triodes, pneumatic relays, and screens.

Field emission cathodes can be used in miniaturized electronic components, such as high-frequency diodes, high-frequency triodes, diodes and triodes in combination with semiconductor components, temperature-resistant diodes and triodes in motor vehicles, temperature-resistant logic components, electronic components in diode and triode functions, which exhibit a special resistance toward electromagnetic disturbance radiation and ionizing radiation, pressure sensors, in which the cathode-gate interval is influenced by pressure, microwave generators, and reinforcers.

As an array, field emission cathodes are preferably used as large-surface electron sources with a high current density, and as controllable electron sources for flat screens with high luminance in monochromatic or polychromatic models.

Claims

1. Field emission cathode device consisting of an electrically conductive material and with a slender, rod-shaped configuration or a cutting edge to attain a high increase in electric field strength, characterized in that the electron-emitting part of the field emission cathode preferably has, at least in part, tubular

cage molecules and/or compounds with cage molecules and/or tubular atomic networks, perhaps with closure caps with diameter dimensions in the nanometer range.

2. Device according to Claim 1, characterized in that the preferably tubular cage molecules and/or tubular atomic networks with closure caps made of carbon and/or boron and/or nitrogen atoms have openings.

3. Device according to Claim 1 and/or 2, characterized in that the tubular atomic networks are one-shell carbon nano-tubes.

4. Device according to one or more of the previous Claims 1 to 3, characterized in that the tubular atomic networks are multishell carbon nano-tubes.

5. Device according to one or more of the previous Claims 1 to 4, characterized in that the one- and/or multishell carbon nano-tubes are put together in bundles.

6. Device according to one or more of the previous Claims 1 to 5, characterized in that the carbon nano-tubes are filled with metal.

7. Device according to one or more of the previous claims, characterized in that the field emission cathode is coated, at least in part, with exohedral compounds of cage molecules, preferably alkali fullerene compounds.

8. Device according to one or more of the previous claims, characterized in that the field emission cathode is coated, at least in part, with endohedral compounds of cage molecules.

9. Method for the production of field emission cathode devices according to one or more of the previous Claims 1 to 8, characterized in that cage molecules and/or compounds with cage molecules and/or tubular atomic networks, perhaps with closure caps

with diameter dimensions in the nanometer range, grow from the gas phase.

10. Method for the production of a field emission cathode device with carbon nano-tubes according to one or more of Claims 1 to 6, characterized in that carbon nano-tubes grow from the gas phase.

11. Method for the production of field emission cathodes from carbon nano-tubes according to Claim 6, characterized in that during the production of the carbon nano-tubes, an electric field lies between the base of the carbon nano-tube as a cathode and an anode situated at a distance.

12. Method for the production of field emission cathodes made of carbon nano-tubes according to Claims 7 and 8, characterized in that the base of each carbon nano-tube is a metal tip of a conventionally produced field emission cathode.

13. Method for the production of field emission cathodes from carbon nano-tubes according to one or more of the previous claims, characterized in that catalytically acting metals, such as iron or cobalt, are applied on the base of the carbon nano-tubes.

Fig. 1

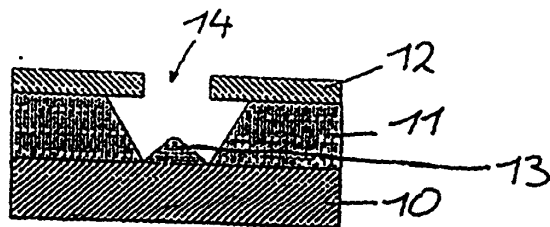


Fig. 2

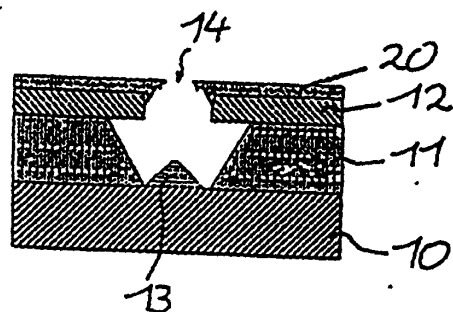


Fig. 3

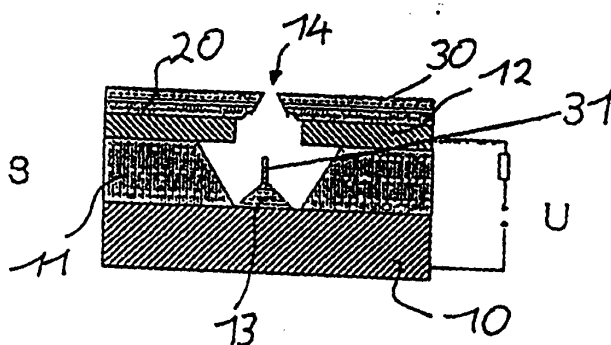
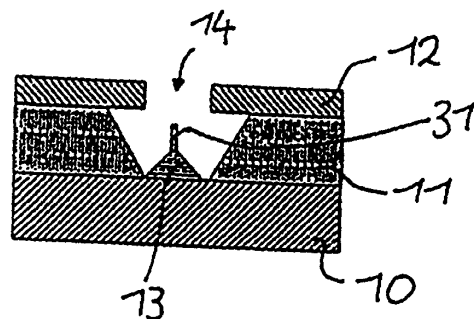
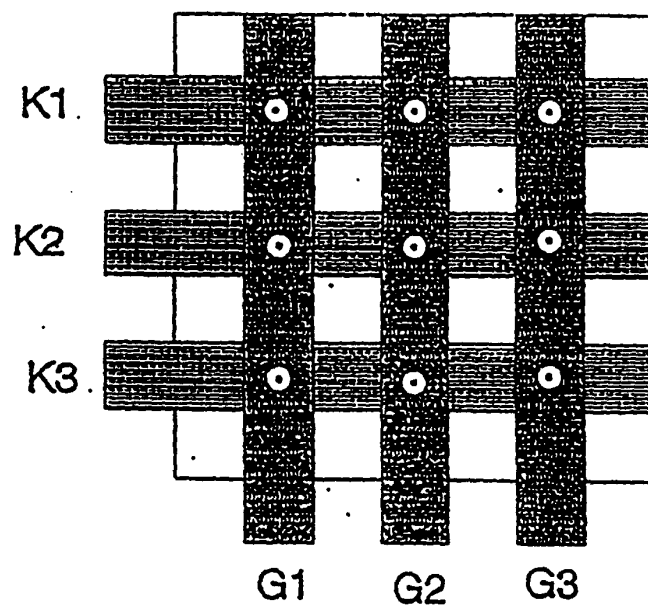


Fig. 4



*Fig. 5*

